

氏名	川 口 哲 司		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	第 3910号		
学位授与年月日	平成13年 3 月23日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者		
学 位 論 文 名	Magnetism in Silicon and Germanium Clathrates (シリコンおよびゲルマニウムクラスレートの磁性)		
論文審査委員	主 査 教 授	谷垣 勝己	副主査 教 授 村田 恵三
	副主査 教 授	石井 廣湖	副主査 教 授 畑 徹

論 文 内 容 の 要 旨

シリコン (Si) およびゲルマニウム (Ge) クラスレートは包接化合物であり、 sp^3 共有結合したSi (Ge) 原子から構成される12面体および14面体クラスタが、アルカリおよびアルカリ土類原子 (Ba) を内包した構造を有する。本研究は、クラスレート化合物に磁性スピンを有する原子 (遷移および希土類元素) を導入し、磁性スピンと伝導電子との相互作用を解明し、多面体クラスタの集団として磁性を理解することを目的とする。

磁性原子としてCeを導入した新規クラスレート $Ba_{1-x}Ce_xAu_ySi_{16-y}$ ($x=1-2$, $y=3.5-5$)において、Ba およびCeは、12面体 Si_{12} クラスタおよび14面体 $(Si, Au)_2$ クラスタに内包されることが判明した。この物質は、化学量論比の単体を単に溶解することにより、各原子が結晶格子の所定の場所に配置されるよう自己組織化される。三次元等方的な間隔 ($\sim 1\text{ nm}$) で配列したCeの4f電子は、Ba由来の伝導電子との相互作用を介し (RKKY相互作用)、低温で強磁性を発現する ($T_c \sim 6\text{ K}$)。この系においては、電子親和性のAuが4f電子の局在性を高めると考えられる。すなわち、Auの導入量を変化 (増加) させることにより、系の伝導電子濃度およびフェルミレベルでの状態密度を調節 (減少) することができる。

磁性原子としてMnを導入した新規クラスレート $Ba_8Mn_xGe_{16-x}$ ($x=1-2$)において、Mnは、12面体 Ge_{12} クラスタの間隙に導入されることが判明した。この物質は、Mnの濃度に依らず強磁性であり、転移温度もほぼ同じである ($T_c=10\text{ K}$)。特に、 $Ba_8Mn_2Ge_{14}$ については、3d電子はMn原子上にほぼ局在しているが、 Ge_{20} ネットワーク上に広がった伝導電子にも影響されゆらいでいると考えられる。さらに、この系に極微量のCuを導入すると、室温以上で強磁性の発現することが判明した ($T_c=360\text{ K}$)。これは、5員環構造を多量に含むクラスレートの特異な電子バンド構造 (4s-4pギャップ形成) に起因すると考えられる。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

現代科学における磁性分野の進展の一つに、伝導電子系と磁性電子系の相互作用を利用した、磁性の発現がある。このような物性を基礎的な観点から明確に理解するためには、ミクロな領域から精密に構造制御をおこなった物質を用いて、磁性スピンと伝導電子の関係を正確に把握した上で、磁性物性を理解する必要がある。

本学位研究は、このような観点から成されたもので、最近見出されたSiおよびGeクラスタ結晶を用いて、初めて磁性体の研究に適用したものである。SiおよびGeクラスタ結晶は、20面体クラスタ $(Si, Ge)_{20}$ と24面体クラスタ $(Si, Ge)_{24}$ を基本とした格子である46元素系のネットワーク構造を特徴とする結晶を形成する。本研究は、この結晶のクラスタ構造を利用して、d-系列磁性元素としてMnを、またf-系列磁性元

素としてCeを精密な位置に導入した新しい結晶を合成する事に成功したものである。これらの物質は、SiおよびGeから構成されるナノクラスタ固体に初めて磁性元素を導入した新物質である。

SQUIDを用いて磁気特性を調べた結果、Ceを導入した $\text{Ba}_8\text{Ce}_2\text{Au}_4\text{Si}_{12}$ 物質は、6.5Kにキュリー温度 (T_c) を持つ有する強磁性物性を示し、Mnを導入した $\text{Ba}_8\text{Mn}_2\text{Ge}_{12}$ 物質は、 $T_c=9.5\text{K}$ の強磁性的スピン配向を示した。これらの電子スピンのオーダリングは、Baから導入された伝導電子と磁性元素であるCeおよびMnに局在する磁性電子との相互作用に起因するRKKY的機構に基づいているものと考えられる。特に、f系列電子系であるCeを導入した場合には、f-電子系特有の非局在化に関係した重い電子系の可能性が示唆される物性が観測された。

以上述べたように、本博士課程における研究内容は、SiおよびGeのナノクラスタを基本とするクラスタ結晶を用いて、伝導電子と磁性電子の相互作用に基づく新規な磁性物質を開拓した。本研究は、ナノレベルのサイズから物質の構造を制御することにより、磁性物性への新しい展開を開く事が期待される、新しい研究であり、博士（理学）の学位を授与するに値するものと審査する。